

The electronic structures of the oxygen adsorbed surface by angle-resolved photoelectron spectroscopy : Cu(110), Ni(110) and Ag(110)

著者	Ozawa Ryo
内容記述	Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1666, 1997.3.24
発行年	1997
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5877">http://hdl.handle.net/2241/5877</a>

氏 名(本 籍)	小 <sup>お</sup> 澤 <sup>さわ</sup> 亮 <sup>りょう</sup> (岐 阜 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,666 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	物 理 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	The Electronic Structures of the Oxygen Adsorbed Surface by Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy : Cu(110), Ni(110) and Ag(110) (角度分解光電子分光法による Cu(110), Ni(110) および Ag(110) 酸素吸着表面の電子構造)
主 査	筑波大学教授 理学博士 福 谷 博 仁
副 査	筑波大学教授 理学博士 舩 本 泰 章
副 査	筑波大学教授 理学博士 長 澤 博
副 査	筑波大学教授 理学博士 押 山 淳

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

遷移金属の表面は反応性に富み、様々な触媒作用が知られている。特に銀はエチレンのエポキシ化反応に有効な唯一の物質である。本論文は、酸素を化学吸着した銅、ニッケル、銀の (110) 表面の表面電子状態を、角度分解光電子分光で詳細に研究したものである。

Cu(110) 表面に酸素は解離吸着し、原子状酸素の被覆量が 0.5 モノレイヤーの時、 $2 \times 1$  秩序の表面構造となる。O と Cu の結合状態に起因する表面電子状態のエネルギー分散および対称性を角度分解光電子分光で精密に決定した。missing-row 構造モデルにもとづく LCAO 計算による解析を行い、実験結果をほぼ完全に再現するように O-Cu 相互作用エネルギーを求めることができた。

Ni(110) 表面では、原子状酸素の被覆量が 0.5 モノレイヤーの時、 $2 \times 1$ , 0.67 モノレイヤーで  $3 \times 1$  秩序の表面構造となる。それぞれの表面電子状態を同様に調べた。特に  $3 \times 1$  秩序構造では O-O 相互作用が重要な寄与をすることを見いだした。missing-row 構造モデルにもとづく LCAO 計算による解析から O-Ni, O-O 相互作用エネルギーを定量的に決定した。酸素の暴露量を増加させると 0.67 モノレイヤーの  $3 \times 1$  秩序構造の後に再び  $2 \times 1$  秩序構造となることを発見した。新たな  $2 \times 1$  秩序構造の原子状酸素被覆量が 0.5 モノレイヤーであることを X 線光電子分光により明らかにし、また表面電子状態も暴露量が少ない時の  $2 \times 1$  秩序構造と全く一致することなど、興味深い知見を得た。

Ag(110) 表面では、従来から知られていた  $2 \times 1$  秩序構造のほかに、酸素吸着により  $1 \times 2$  秩序構造が生成されることを発見した。角度分解光電子分光スペクトルの解析を行い、 $1 \times 2$  秩序構造の構造モデルを提唱した。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は銅、ニッケル、銀表面の触媒化学反応で重要な素過程である酸化反応について、表面電子状態の観点から詳細に研究したものである。著者の研究は以下の点でこれまでの研究に新たな知見を与えるものとして高く評価できる。

(1) Cu(110) の酸化反応については、 $2 \times 1$  秩序構造の Cu-O 結合状態エネルギーを精密に調べることにより、状

態の対称性、状態間の混合と反撥を実験的に明らかにした。更に LCAO 計算と実験結果の良好一致から、走査トンネル顕微鏡などの研究から提唱されていた構造モデルを強く支持する結果を得たと同時に、電子状態を LCAO 計算と組み合わせて解析することにより、Cu と O など反応に関与する原子間の相互作用の大きさを定量的に決定できることを示した。

(2) Ni(110) については、0.67 モノレイヤーの  $3 \times 1$  秩序構造での O-O 相互作用の重要性を明確に指摘した。また新しく、酸素の暴露量を増加させると 0.67 モノレイヤーの  $3 \times 1$  秩序構造の後に再び  $2 \times 1$  秩序構造が生成され、酸素被覆量、表面電子状態がともに暴露量が少ない時の  $2 \times 1$  秩序構造と全く一致することを発見した。これは、ニッケルの酸化反応の研究にたいする新しい重要な知見である。

(3) Ag(110) については、従来から知られていた  $2 \times 1$  秩序構造のほかに  $1 \times 2$  秩序構造が生成されることを発見した。このことは、エチレンのエポキシ化反応の機構の解明にとって重要である。 $1 \times 2$  秩序構造の構造モデルについても、 $2 \times 1$  秩序構造の角度分解光電子スペクトルの解析から求めた Ag-O 相互作用を用いた LCAO 計算により、信頼性の高いモデルを提唱した。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。